

⑫ 特 許 公 報 (B2) 昭55-6895

⑪ Int.Cl.³
G 03 G 9/08

識別記号 庁内整理番号
6715-2H

⑮公告 昭和55年(1980)2月20日

発明の数 1

(全9頁)

1

2

⑯静電荷像現像用トナー

- ⑰特 願 昭49-41223
⑱出 願 昭49(1974)4月10日
公 開 昭50-134652
⑲昭50(1975)10月24日
⑳発 明 者 清宮電文
日野市多摩平4の6の2
㉑発 明 者 山田豊
田無市西原町3の7
㉒発 明 者 友野信
日野市東豊田1の46の1
㉓発 明 者 樽見紀慶
多摩市諏訪2の4
㉔発 明 者 藤崎靖之
茨木市大字上穂積37の37
㉕発 明 者 高橋稔
宇治市伊勢田町遊田72の153
㉖発 明 者 小河原宏
長岡京市八条ヶ丘2の5
㉗発 明 者 舟木博三
大阪府三島郡島本町百山2の2
㉘出 願 人 小西六写真工業株式会社
東京都新宿区西新宿1の26の2
㉙出 願 人 積水化学工業株式会社
大阪市北区西天満2の4の4
㉚代 理 人 弁理士 桑原義美
㉛引用文献
特 公 昭35-7923(JP,B1)
特 公 昭43-10799(JP,B1)

㉜特許請求の範囲

1 α ・ β -不飽和エチレン系単量体を構成単位として含有し、かつ重量平均分子量/数平均分子
量が3.5~40の樹脂を主要樹脂成分として含有 35
することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

発明の詳細な説明

本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像するためのトナーに関する。

静電荷像を現像する方式には、大別して絶縁性
5 有機液体中に各種の顔料や染料を微細に分散させた現像剤を用いる液体现像方式とカスケード法、毛ブラシ法、磁気ブラシ法、インプレッション法、パウダークラウド法などの天然または合成の樹脂にカーボンブラックなどの着色剤を分散含有せし
10 めたトナーと呼ばれる微粉末現像剤を用いる所謂乾式現像方式とがあり、本発明は後者の乾式現像方式において使用するトナーに関するものである。

トナーを用いて静電荷像を現像した後、定着が行なわれるが、一般に定着は静電荷像を保有せし
15 めた光導電性感光体もしくは静電記録体上に現像によつて得られたトナー像を直接融着させるか、あるいは現像によつて得られたトナー像を光導電性感光体もしくは静電記録体上から一担紙などの転写シート上に転写した後、これを転写シート上
20 に融着させることによつて行なわれる。その際、トナー像の融着は溶媒蒸気との接触または加熱のいずれかによつて行なわれ、加熱方式としては電気炉による無接触加熱方式および加熱ローラーによる圧着加熱方式が一般に採用されている。

25 加熱ローラーによる圧着加熱方式はトナーに対して離型性を有する材料で表面を形成した加熱ローラーの表面に被定着シートのトナー像面を圧接触させながら通過せしめることにより定着を行なうものであり、一般に加熱ローラー定着法と呼ば
30 れているが、この方法は加熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像面とが圧接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行なうことができるので特に高速度複写を目的とする転写方式の電子写真複写機には極めて好適である。しかしながら、この方式においては定着ローラー表面とトナー像とが加熱溶融状態で圧接触するためトナー

3

像の一部が定着ローラー表面に付着して移転し、次の被定着シート上にこれを再移転して所謂オフセット現象を生じ被定着シートによごれを発生せしめることがある。そのため、ローラー表面に対してトナーが付着しないようにすることが加熱ローラー定着法における必須要件の一つとされている。

従来、定着ローラー表面にトナーを付着させないために、たとえばローラー表面を弗素系樹脂などのトナーに対して離型性の優れた材料で形成するとともにその表面にさらにシリコンオイルなどのオフセット防止用液体を供給して液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行なわれている。この方法はトナーのオフセットを防止する点では有効なものではあるが、オフセット防止用液体が加熱されることにより臭気を発生し、またオフセット防止用液体を供給するための装置を必要とするため、複写装置の機構が複雑になるとともに安定性のよい結果を得るために高い精度が要求されるので複写装置が高価なものになるという欠点がある。しかしながらオフセット防止用液体を供給しない場合には定着ローラー表面にトナーが付着してオフセット現象が発生するのでこれらの欠点を有するにも拘わらずオフセット防止用液体の供給を行なわざるを得ないのが現状である。

本発明の目的は、その表面にオフセット防止用液体を供給しない定着ローラーを使用した場合にも、トナーのオフセット現象を発生させずに効率よく良好な加熱ローラー定着を行なうことができる静電荷像現像用トナーを提供するにある。

本発明者は α ・ β -不飽和エチレン系単量体を構成単位として含有し、かつ重量平均分子量(M_w)/数平均分子量(M_n)が3.5~4.0の樹脂を主要樹脂成分として含有する静電荷像現像用トナーが前記の目的を達成するものであることを見出した。

本発明に係る静電荷像現像用トナーを使用することにより、定着ローラー表面にオフセット防止用液体を供給しない場合にもオフセット現象を発生することなく効率よく良好な加熱ローラー定着を行なうことができるので、定着装置の機構を簡素化することができるとともに、たとえばこのような定着装置を組込んだ高速複写機の精度、安定度および信頼度を向上することができ、しかも価

4

格の面でも低減化することができる。したがって超高速複写機の設計を極めて容易ならしめるという利点を有する。

一般にトナーは樹脂成分、顔料もしくは染料からなる着色剤成分および可塑剤、電荷制御剤をはじめとするトナーの物理特性、現像特性を調整するための添加剤成分によつて構成されており、樹脂成分としては天然または合成の各種の樹脂、重合体が単独であるいは適宜混合して使用される。また場合によつては染料が結合されそれ自身着色している重合体を樹脂成分として使用することもできる。本発明に係る静電荷像現像用トナーは、 α ・ β -不飽和エチレン系単量体を構成単位として含有し、かつ M_w/M_n の値が3.5~4.0である樹脂(以下本発明の樹脂と称する)を含有するものであり、特に本発明の樹脂をトナーの主要樹脂成分として含有することを特徴とするものである。すなわち、トナーの樹脂成分に対し重量で少なくとも約60%、望ましくは少なくとも75%の量で本発明の樹脂がトナー中に含有されることにより、加熱定着ローラーに対するトナーのオフセット現象が有効に防止される。

本発明の樹脂の第1の特徴は、 α ・ β -不飽和エチレン系単量体をその主たる構成成分として含有することであるが、本発明の樹脂は1種類の単量体のみからなる単独重合体もしくは2種類以上の単量体からなる共重合体のいずれであつてもよく、またさらにそのような単独重合体もしくは共重合体を適宜組合せて混合した混合重合体であつてもよい。

本発明の樹脂の第2の特徴は、 M_w/M_n が3.5~4.0であることである。この値は、本発明の樹脂が1種類の単独重合体もしくは共重合体からなるものである場合には、それらの各重合体が有する値であり、また本発明の樹脂が混合重合体である場合には混合重合体全体としての値である。すなわち、混合重合体の場合には、混合する個々の重合体については M_w/M_n の値が必ずしも3.5~4.0である必要はなく、混合によつて得られる混合重合体全体としての値が前記の範囲内にあるものでさえあればよい。

本発明の樹脂の構成成分として用いられる α ・ β -不飽和エチレン系単量体としては、たとえばスチレン、*O*-メチルスチレン、*m*-メチルスチ

レン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-エチルスチレン、2・4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3・4-ジクロルスチレンなどのスチレン類、ビニルナフタリン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル、臭化ビニル、弗化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸n-オクチル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸ラウリル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル、メタアクリル酸ジエチルアミノエチルなどの α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタアクリル酸誘導体、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリデンなどのN-ビニル化合物などを挙げることができる。なお、本発明の樹脂には、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール類の如く重合体をアセタール化することによつて形成されるものをも包含する。これらの単量体のなかでも芳香族ビニル化合物類および α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類を主要

構成成分として含有する樹脂は特に本発明において有効であり、これらの単量体成分をとともに含有し、かつ特にスチレン類を少なくとも約30モル%含有する樹脂は単にトナーのオフセット現象を生ぜしめないだけでなく、トナーとして要求される摩擦帯電性あるいは粉碎性、添加剤の均一分散性などの製造工程上の特性も優れているので、特に本発明において有効である。

本発明の樹脂は M_w/M_n が3.5~4.0の値を有するものであるが、その分子量が M_n で約2000~30000の値を有するものが特に望ましい。なお M_w 、 M_n および M_w/M_n の値は種々の方法によつて測定することができ、測定方法の相異によつて若干の変動がある。したがつて、本発明においては M_w 、 M_n および M_w/M_n の値を下記の測定法によつて測定したものと定義する。

すなわち、これらの各値はすべてゲル・パーメーション・クロマトグラフィーによつて以下に記す条件で測定された値とする。温度25℃において、溶媒(テトラヒドロフラン)を毎分1mlの流速で流し、濃度0.4g/dlのテトラヒドロフラン試料溶液を試料重量として8mg注入し、測定を行う。試料の分子量測定にあつては、該試料の有する分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン標準試料により、作製された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択する。また、本測定にあたり信頼性は上述の測定条件で行つたNBS706ポリスチレン標準試料($M_w=28.8 \times 10^4$ 、 $M_n=13.7 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n=2.11$)の M_w/M_n が 2.11 ± 0.10 となる事により確認する。

前記の如き本発明の樹脂を主要樹脂成分として含有する本発明に係る静電荷像現像用トナーは、単にトナーのオフセット現象を発生せしめないだけでなく、そのようなオフセット現象を生じない融着温度の範囲が極めて広範であるという特徴を有する。このため、定着時の温度変動による影響を受け難く、定着装置の設計を極めて容易ならしめるという利点を有する。

本発明においては、 M_w/M_n が3.5~4.0の樹脂を用いることにより目的を達することができるが、特に M_w/M_n が4.0~3.0の樹脂がオフセット防止に有効である。

また、一般にトナーを製造するに際しては樹脂成分、着色剤成分および添加剤成分を混合した後、練肉機を用いて混練する工程が施される。混練によつて得られる塊状のトナー組成物は次いで粉碎され、篩分けされて所望の粒径を有するトナーが得られる。篩分けによつて除かれたトナー粒子は再度練肉機を用いて混練し、粉碎し、篩分けの操作を施して所望の粒径を有するトナーを得、このような工程を繰返すことによつて全体としての収率向上が計られる。しかしながら練肉機による混練工程は、トナー中の樹脂成分に対して剪断力を加えるため、樹脂の鎖を切断してその構造、分子量を変化させることがある。このため初回の混練工程によつて樹脂の分子量が若干変化したとしても、 M_w/M_n の値が3.5~4.0を保てば本発明の目的を達することはできるが、収率向上のために繰返し混練工程を施すことにより、樹脂の分子量が徐々に変化し、たとえば M_w/M_n の値が低下して3.5以下となる、あるいは増大して4.0以上となることも生じ得る。このような場合にはもはや本発明の目的を達するトナーは得られないので収率は低下する。収率はトナーの製造上重要な要素の一つであるが、本発明の樹脂のなかでも、特に M_w/M_n が4.0~3.0の値を有するものは、繰返し混練工程を施してもその値を3.5~4.0の範囲外に変化することが少ないので、トナー製造上の収率を著しく向上することができるという利点を有する。したがつて、この点からしても本発明においては M_w/M_n が4.0~3.0の樹脂を使用するのが特に望ましい。

さらに本発明の樹脂は構成成分として含有される単量体の種類などによつて相異はするが、概して環状法による軟化点が約100~170℃であるものが特に有効であり、またさらにガラス転移点が約40~110℃であるものが特に有効である。すなわち軟化点が100℃以下の場合には過粉碎され易く、またトナーファイルング現象による光導電性感光板の汚染を生じ易い。また軟化点が170℃を越える場合には固いために粉碎が困難となり、しかも定着時に大きな熱量を要するので定着効率が悪いという欠点がある。一方、ガラス転移点が40℃以下の場合には、通常トナーの保存条件が40℃以下であることからしてコールドフロー現象による塊状化を生じ易い。またガラ

ス転移点が110℃を越える場合には、定着ローラーの材質が金属である場合は別としても、たとえばテフロン(デュポン社製)などでは250℃以上で摩耗し易く、また分解が始まるなどローラーの材質に基く耐熱性の限界によりあまり高温化できないという制約を受けるので、特に高速度で定着を行なう場合には充分な定着が行なわれないという欠点を有する。

なお、樹脂のガラス転移点は一般に M_w/M_n の値が大となるにしたがい、巾を持ち特定の値を示し難い傾向があるので、 M_w/M_n の値が大の樹脂についてはガラス転移点を測定することが困難な場合がある。

本発明に係る静電荷像現像用トナーは前記の如き本発明の樹脂を主要樹脂成分とするものであり、本発明の樹脂のみを樹脂成分とするだけでなく、必要に応じて他の重合体、樹脂類を混合して使用することができる。混合して使用することができる他の樹脂類としては、単量体成分として α ・ β -不飽和エチレン系単量体を含有しないもの、たとえばロジン変性フェノールホルマリン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、セルローズ樹脂、ポリエーテル樹脂などの非ビニル系樹脂を挙げることができる。これらの樹脂類は、トナーの主要樹脂成分として使用する本発明の樹脂の種類、たとえば樹脂の構成成分である単量体の種類、共重合体が含有されている場合には共重合体における各単量体の共重合比、樹脂の分子量、樹脂の軟化点、樹脂のガラス転移点などに応じてトナーの物理特性、現像特性を所望のものとするように適宜最も適するものを選択するとともにその混合量を決定して使用される。たとえば、トナーの主要樹脂成分として使用する本発明の樹脂がトナーのオフセット現像を防止し得るという点においては充分であつても、たとえば軟質に過ぎてトナー製造上の粉碎性が悪い、摩擦帯電性が不充分である。あるいはトナーとした場合に安定性に欠け塊状化し易いなどのトナーとして要求される他の諸特性が必ずしも充分でないことがあり、このような場合にはたとえば混合する他の樹脂としてキシレン系樹脂を選択することにより、前記の如き欠点を改良しトナーとして良好な諸特性を有するものを得ることができる。またこれとは反対に、たとえばトナーの主要樹脂成分として使用する本発明の

9

樹脂がポリスチレンのみからなるような場合には若干脆性が大き過ぎる傾向があり粉碎時に微細化され易いので、たとえばエポキシ樹脂などを混合することによりその物性を改良することができる。

本発明の樹脂は下記の方法によつて合成することができる。一般的な重合法を用いると M_w/M_n が1.5～3.0の樹脂が得られる。しかし本発明において用いられる M_w/M_n が3.5～4.0の樹脂を得るには次の様な方法が用いられる。すなわちその一方法としては、重合温度を連続的、もしくは断続的に変化させて重合する方法がある。また他の一方法としては、開始剤濃度や連鎖移動剤濃度の異なる数種のモノマーを逐次添加し重合する方法がある。特に比較的低分子量の樹脂に高分子量の樹脂を分子状態で混合する事によつて容易に M_w/M_n の大きな樹脂を得ることができる。これらの方法は塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などで行う事ができる。しかし、得られる樹脂の取扱い易き、製造コストの低減などの理由により、懸濁重合法が最も好ましい。また、 M_w/M_n を大きくする一方法としては、分子量の異なる数種の樹脂を溶剤に溶解し、減圧乾燥もしくは噴霧乾燥などによつて溶剤を除去し製造する方法もしくは加熱溶解し、ブレンドする方法がある。しかし、本発明の目的とする効果を得るためには、重合の過程で高分子樹脂と低分子樹脂との混合された樹脂を合成し、両者が分子状態で均質に混合されているのが好ましい。

次に本発明の樹脂の代表的なものについての合成例を示す。

合成例

1ℓセパラブルフラスコにポリビニルアルコール部分けん化物ゴセノールGH-17（日本化成社製）0.1gを入れ、蒸留水100mlに溶解し、その中に下表のモノマー混合物Aを添加し、懸濁分散させ、気相を窒素ガスにて置換した後80℃に昇温し、15時間80℃に保ち重合する。その後40℃まで冷却し、その中に下表のモノマー混合物Bを添加し、40℃において2時間攪拌を続ける。次いで、ポリビニルアルコール部分けん化物（ゴセノールGH-17）0.4gを含む蒸留水100mlを別に調整し、その水溶液を懸濁系に追加する。その後80℃に再度昇温し、8時間80℃に保ち重合を行い、さらに95℃に昇温し

10

て2時間保ち、重合を完結する。その後冷却し、脱水、洗浄を繰返し、乾燥して樹脂を得た。得られた樹脂は M_w/M_n が5.4、 M_n が 1.1×10^4 、環球法軟化点が $140 \pm 2^\circ\text{C}$ であつた。

モノマー混合物	A	B
スチレン	5 g	50 g
メチルメタアクリレート	2 g	20 g
ブチルメタアクリレート	3 g	30 g
過酸化ベンゾイル	0.02 g	2 g
α -メチルスチレン (2量体)	—	3 g

なお、 α -メチルスチレン（2量体）は、米国特許第2429719号明細書の記載に準拠して合成した2・4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンと2・4-ジフェニル-4-メチル-2-ペンテンの混合物で屈折率が1.569の溜分のものを使用した。

本発明に係る静電荷像現像用トナーにおいては任意の適当な顔料または染料が着色剤として使用される。たとえば、カーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロームイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガルおよびそれらの混合物が使用され、これらは現像により可視像を形成することができるようにトナーを着色するのに充分な量をトナー中に含有させることが必要である。

本発明に係る静電荷像現像用トナーは、本発明の樹脂を主要樹脂成分として用いることにより、トナーのオフセット現象を有効に防止し得るものであるが、さらにトナーのオフセット現象の発生を抑制するために、必要に応じてトナーに離型性を付与する種々の化合物をトナー中に含有せしめることができる。これらの化合物としては、たとえばステアリン酸のカドミウム塩、バリウム塩、鉛塩、ニッケル塩、コバルト塩、銅塩、ストロンチウム塩、カルシウム塩またはマグネシウム塩、オレイン酸の亜鉛塩、マンガン塩、鉄塩、コバル

ト塩、銅塩、鉛塩またはマグネシウム塩、パルミチン酸の亜鉛塩、コバルト塩、銅塩、マグネシウム塩、アルミニウム塩またはカルシウム塩、リノール酸の亜鉛塩、コバルト塩またはカルシウム塩、リシノール酸の亜鉛塩またはカドミウム塩、カプリル酸の鉛塩、カブロン酸の鉛塩などの脂肪酸金属塩類、炭素原子数28以上を有する高級脂肪酸類、天然あるいは合成のパラフィン類、脂肪酸エステル類もしくはその部分けん化物類、エチレンビスステアロイルアמידなどのアルキレンビス脂肪酸アמיד類などを挙げることができ、これらの化合物はその1種あるいは2種以上を適宜組合せてトナー中に含有せしめられる。これらの化合物のトナーに対する添加量は、トナーの樹脂成分100重量部に対し、一般に0.1~10重量部程度、好ましくは0.5~5重量部であり、これらの化合物をトナーに添加することにより、着色剤、電荷制御剤などその他のトナー添加剤の樹脂成分に対する分散性も向上する。また樹脂成分が比較的脆い性質を有するものである場合には、トナーを製造する際の粉碎工程において過粉碎されるのを防ぐことができ、所望の粒径のものを高収率で得ることができる。さらにトナーの安定性を増大し、長期間の使用に際しても摩擦帯電性を変化せしめず、トナーの寿命を著しく増大することができる。

なお、本発明に係る静電荷像現像用トナーには、必要に応じて電荷制御剤、可塑剤などその他の種類のトナー添加剤を含有せしめることができる。

本発明に係る静電荷像現像用トナーを使用して被定着シート上に形成したトナー像は、その表面にオフセット防止用液体を供給しない定着ローラーを使用した場合にもトナーのオフセット現象を発生することなく効率よく良好な加熱ローラー定着を行なうことができる。定着ローラーとしては、その表面をたとえばテフロン（デュボン社製）、FEP（デュボン社製）、フルオン（ICI社製）、ケルーフ（3M社製）、ダイフロン（ダイキン社製）などの弗素系樹脂あるいはKE-1300 RTV（信越化学社製）などの比較的硬質のシリコンゴムで形成した平滑面を有するものや、場合によっては金属表面を有するものが有効に使用される。

次に実施例によつて本発明を例証するが本発明

の実施の態様がこれによつて限定されるものではない。なお、実施例において部数は特にことわらない限り重量によつて表わす。

実施例 1

ポリスチレン(A)〔 M_w/M_n : 3.7、 M_n : 9600、環球法による軟化点（以下B&R） : $125 \pm 2^\circ\text{C}$ 、ガラス転移点（以下 T_g ） : 97°C 〕100部と、ピアレス155（コロンビアカーボン社製）6部と、ニグロシンペースEX（オリエント化学社製）3部とを混合して約24時間ボールミルにかけた後、熱ロールを用いて混練し、冷却後粉碎して約13~15ミクロンの平均粒度を有するトナーを作成し試料とした。別にポリスチレン(A)に代えてポリスチレン(B)〔 M_w/M_n : 2.6、 M_n : 12000、B&R : $125 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 T_g : 97°C 〕を用いた他は前記と全く同様の操作によつてトナーを作成し比較試料とした。

これらのトナー4部をそれぞれ約50~80ミクロンの平均粒度を有する鉄粉キャリアー96部と混合して2種の現像剤を作り、これらの現像剤を用いて通常の電子写真法によつて形成した静電荷像を現像した後、トナー像を転写紙上に転写し、表面をFEPで形成した定着ローラーを用いて $165 \sim 175^\circ\text{C}$ で圧接触させてトナー像を融着せしめ定着した。次いで融着したトナー像が定着ローラーの表面に移転してオフセット現象が生ずるかどうかを調べるため、それぞれの定着操作を行なつた後、トナー像を有しない転写紙を前記と同様の条件で定着ローラーに圧接触させ、転写紙上にトナーのオフセットにより発生するよごれを観察した。

その結果、比較試料のトナーを用いた場合には転写紙上にトナーのオフセットによる著しいよごれが認められたが、試料のトナーを用いた場合には転写紙上によごれが全く発生せず、トナーのオフセット現象の生じないことが認められた。この結果はさらにこの定着操作を繰返し行なつた場合にも全く同様であつた。

実施例 2

実施例1の試料においてポリスチレン(A)に代えてポリスチレン(A₁)〔 M_w/M_n : 4.5、 M_n : 8300、B&R : $125 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 T_g : 97°C 〕およびポリスチレン(A₂)〔 M_w/M_n : 2.5、 M_n : 1900、B&R : $125 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 T_g :

13

一)を用いた他は実施例1と同様に処理して2種のトナーを作成した。

これらのトナーを用い、定着ローラーとして表面をダイフロンで形成したものを、かつ融着温度を180~190℃とした他は実施例1と同様の操作を施してトナーのオフセット性を調べたところ、いずれもオフセット現象が全く発生しないことが認められた。

実施例 3

スチレン(70部)ーブチルメタアクリレート(30部)共重合体(A) $[M_w/M_n: 4.6, M_n: 17000, B\&R: 140 \pm 2^\circ C, T_g: 74^\circ C]$ 100部と、ダイアブラックSH(三菱化成社製)5部と、オイルブラックBW(オリエント化学社製)2.5部とを混合して実施例1と同様に処理してトナーを作成し試料とした。別に共重合体(A)に代えてスチレン(70部)ーブチルメタアクリレート(30部)共重合体(B) $[M_w/M_n: 3.0, M_n: 23000, B\&R: 140 \pm 2^\circ C, T_g: 74^\circ C]$ を用いた他は前記と全く同様の操作によつてトナーを作成し比較試料とした。

これらの2種のトナーを用い、融着温度を200~210℃とした他は実施例1と同様の操作を施し、それぞれのトナーのオフセット性を調べた。その結果、比較試料のトナーを用いた場合には著しいトナーのオフセット現象が発生することが認められたが、試料のトナーを用いた場合にはトナーのオフセット現象が全く発生しないことが認められた。

実施例 4

スチレン(50部)ーメチルメタアクリレート(20部)ーブチルメタアクリレート(30部)共重合体(A₁) $[M_w/M_n: 5.4, M_n: 11000, B\&R: 140 \pm 2^\circ C, T_g: 72^\circ C]$ 100部と、ダイアブラックSH5部と、オイルブラックBW2部とを混合して実施例1と同様に処理してトナーを作成し試料とした。別に共重合体(A₁)に代えてスチレン(50部)ーメチルメタアクリレート(20部)ーブチルメタアクリレート(30部)共重合体(B₁) $[M_w/M_n: 2.8, M_n: 19000, B\&R: 140 \pm 2^\circ C, T_g: 72^\circ C]$ を用いた他は前記と全く同様の操作によつてトナーを作成し比較試料とした。

これらの2種のトナーを用い、定着ローラーと

14

して表面をダイフロンで形成したものを、かつ融着温度を190~200℃とした他は実施例1と同様の操作を施し、それぞれのトナーのオフセット性を調べた。その結果、比較試料のトナーを用いた場合には著しいトナーのオフセット現象が発生することが認められたが、試料のトナーを用いた場合にはトナーのオフセット現象が全く発生しないことが認められた。

実施例 5

実施例4の試料において共重合体(A₁)に代えてスチレン(50部)ーメチルメタアクリレート(20部)ーブチルメタアクリレート(30部)共重合体(A₂) $[M_w/M_n: 6.5, M_n: 9000, B\&R: 140 \pm 2^\circ C, T_g: 72^\circ C]$ を用い、ダイアブラックSHに代えてビアレス155を用い、かつオイルブラックBWに代えてオイルブラックBS(オリエント化学社製)を用いた他は実施例4と同様に処理してトナーを作成した。

このトナーを用い、融着温度を210~220℃とした他は実施例1と同様の操作を施してトナーのオフセット性を調べたところ、オフセット現象が全く発生しないことが認められた。

実施例 6

実施例4の試料において共重合体(A₁)に代えてスチレン(50部)ーメチルメタアクリレート(20部)ーブチルメタアクリレート(30部)共重合体(A₃) $[M_w/M_n: 8.2, M_n: 9100, B\&R: 140 \pm 2^\circ C, T_g: 72^\circ C]$ を用い、ダイアブラックSHに代えてMA-8(三菱化成社製、カーボンブラック)を用い、かつオイルブラックBWに代えてオイルブラックBSを用いた他は実施例4と同様に処理してトナーを作成した。

このトナーを用い、融着温度を230~240℃とした他は実施例1と同様の操作を施してトナーのオフセット性を調べたところ、オフセット現象が全く発生しないことが認められた。

実施例 7

メチルメタアクリレート(82部)ーブチルメタアクリレート(18部)共重合体(A₄) $[M_w/M_n: 4.2, M_n: 8500, B\&R: 135 \pm 2^\circ C, T_g: 85^\circ C]$ 85部と、実施例1で用いたポリスチレン(B)15部と、MA-8を4.5部と、

15

ニグロシンベース EX 1.5 部とを混合して実施例 1 と同様に処理してトナーを作成し試料とした。別に共重合体 (A_4) を 10 部と、ポリスチレン(B) を 90 部用いた他は前記と全く同様の操作によつてトナーを作成し比較試料とした。試料および比較試料中の各樹脂は次の如き特性値を有するものであつた。

試料樹脂 (M_w/M_n : 3.9, M_n : 8900, B & R : $135 \pm 2^\circ\text{C}$, T_g : 85°C)

比較試料樹脂 (M_w/M_n : 2.7, M_n : 11500, B & R : $125 \pm 2^\circ\text{C}$, T_g : 96°C)

これらの 2 種のトナーを用い、定着ローラーとして表面を FEP で形成したものをを用い、かつ融着温度を $160 \sim 170^\circ\text{C}$ とした他は実施例 1 と同様の操作を施し、それぞれのトナーのオフセット性を調べた。その結果、比較試料のトナーを用いた場合には著しいトナーのオフセット現象が発生することが認められたが、試料のトナーを用いた場合にはトナーのオフセット現象が全く発生しないことが認められた。

実施例 8

実施例 2 で用いたポリスチレン (A_1) 50 部と、実施例 7 で用いた共重合体 (A_4) 50 部と、ピアレス 155 を 5 部と、ニグロシンベース EX 2 部とを混合して実施例 1 と同様に処理してトナーを作成した。

このトナーを用い、定着ローラーとして表面をダイフロンで形成したものをを用い、かつ融着温度 $180 \sim 190^\circ\text{C}$ とした他は実施例 1 と同様の操作を施してトナーのオフセット性を調べたところ、オフセット現象が全く発生しないことが認められた。

実施例 9

スチレン (80 部) - ビニルトルエン (20 部) 共重合体 (A_5) (M_w/M_n : 4.0, M_n : 14000, B & R : $150 \pm 2^\circ\text{C}$, T_g : 100°C) 100 部と、ピアレス 155 を 6 部と、ニグロシンベース EX 2.5 部とを混合して実施例 1 と同様に処理してトナーを作成し試料とした。別に共重合体 (A_5) に代えてスチレン (80 部) - ビニルトルエン (20 部) 共重合体 (B_2) (M_w/M_n : 3.3, M_n : 17000, B & R : $150 \pm 2^\circ\text{C}$, T_g : 100°C) を用いた他は前

16

記と全く同様の操作によつてトナーを作成し比較試料とした。

これらの 2 種のトナーを用い、融着温度を $190 \sim 200^\circ\text{C}$ とした他は実施例 1 と同様の操作を施し、それぞれのトナーのオフセット性を調べた。その結果、比較試料のトナーを用いた場合には著しいトナーのオフセット現象が発生することが認められたが、試料のトナーを用いた場合にはトナーのオフセット現象が全く発生しないことが認められた。

実施例 10

スチレン (85 部) - アクリロニトリル (15 部) 共重合体 (A_6) (M_w/M_n : 10, M_n : 8500, B & R : $145 \pm 2^\circ\text{C}$, T_g : $-$) 95 部とポリメチルメタアクリレート (M_w/M_n : 20, M_n : 3200, B & R : $145 \pm 2^\circ\text{C}$, T_g : $-$) 5 部と、ダイアブラック SH 6 部と、オイルブラック BS 2.5 部とを混合して実施例 1 と同様に処理してトナーを作成し試料とした。別に共重合体 (A_6) に代えてスチレン (85 部) - アクリロニトリル (15 部) 共重合体 (B_3) (M_w/M_n : 2.5, M_n : 22000, B & R : $145 \pm 2^\circ\text{C}$, T_g : 103°C) を用いた他は前記と全く同様の操作によつてトナーを作成し比較試料とした。試料及び比較試料中の各樹脂は次の如き特性値を有するものであつた。

試料樹脂 (M_w/M_n : 11, M_n : 7800, B & R : $145 \pm 2^\circ\text{C}$, T_g : 103°C)

比較試料樹脂 (M_w/M_n : 3.3, M_n : 17000, B & R : $145 \pm 2^\circ\text{C}$, T_g : 103°C)

これらの 2 種のトナーを用い、定着ローラーとして表面をダイフロンで形成したものをを用い、かつ融着温度を $190 \sim 200^\circ\text{C}$ とした他は実施例 1 と同様の操作を施し、それぞれのトナーのオフセット性を調べた。その結果、比較試料のトナーを用いた場合には著しいトナーのオフセット現象が発生することが認められたが、試料のトナーを用いた場合にはトナーのオフセット現象が全く発生しないことが認められた。

実施例 11

実施例 2 で用いたポリスチレン (A_1) 100 部と、MA-8 を 6 部と、ニグロシンベース EX 3 部とを混合して実施例 1 と同様に処理してトナー

17

を作成し試料Aとした。別にヘキストワックスC（ヘキストジャパン社製、アミドワックス）5部を加えた他は前記と全く同様の操作によつてトナーを作成し試料Bとした。さらに、ヘキストワックスCに代えてステアリン酸亜鉛2部を用いた他は前記と全く同様の操作によつてトナーを作成し試料Cとした。

これらの3種のトナーを用い、定着ローラーとして表面をダイフロンで形成したものをを用い、かつ融着温度を180~190℃とした他は実施例1と同様の操作を施し、それぞれのトナーのオフセット性を調べた。その結果、各試料のトナーを用いた場合にはいずれもトナーのオフセット現象が全く発生しないことが認められた。なお、トナーを製造する際の粉碎時には、試料Aのトナーに比べて試料Bおよび試料Cのトナーは過粉碎の起り難いことが認められた。

実施例 12

実施例5で用いた共重合体(A₂)100部と、ダイアブラックSH5部と、オイルブラックBS2部とを混合して実施例1と同様に処理してトナーを作成し試料Aとした。別にステアリン酸バリウム1部を加えた他は前記と全く同様の操作によつてトナーを作成し試料Bとした。さらにステアリン酸バリウムに代えてブラストフロー（日東北学社製、エチレンビスステアロイルアミド）4部を用いた他は前記と全く同様の操作によつてトナーを作成し試料Cとした。

これら3種のトナーを用い、定着ローラーとして表面をFEPで形成したものをを用い、かつ融着温度を180~190℃とした他は実施例1と同様の操作を施し、それぞれのトナーのオフセット性を調べた。その結果、各試料のトナーを用いた場合にはいずれもトナーのオフセット現象が全く

18

発生しないことが認められた。なお、さらに各試料のトナーを繰返し使用した結果、試料Aのトナーに比べて試料Bおよび試料Cのトナーは長期間摩擦帯電性が変化せず長寿命を有することが認められた。

実施例 13

スチレン（85部）-エチルヘキシルアクリレート（15部）共重合体〔M_w/M_n：4.5、M_n：11000、B&R：135±2℃、T_g：74℃〕95部とポリビニルブチラール〔M_w/M_n：2.4、M_n：23000、B&R：115±2℃、T_g：62℃〕5部と、ピアレス155を6部と、ニグロシンペースEX1.5部と、ブラストフロー5部とを混合して実施例1と同様に処理してトナーを作成した。

このトナーを用い、定着ローラーとして表面をFEPで形成したものをを用い、かつ融着温度を160~170℃とした他は実施例1と同様の操作を施してトナーのオフセット性を調べたところ、オフセット現象が全く発生しないことが認められた。

実施例 14

スチレン（95部）-ラウリルメタアクリレート（5部）共重合体〔M_w/M_n：4.6、M_n：10000、B&R：135±2℃、T_g：91℃〕100部と、MA-8を5部と、ニグロシンEX2.5部と、ヘキストワックスC5部とを混合して実施例1と同様に処理してトナーを作成した。

このトナーを用い、定着ローラーとして表面をFEPで形成したものをを用い、かつ融着温度を170~180℃とした他は実施例1と同様の操作を施してトナーのオフセット性を調べたところ、オフセット現象が全く発生しないことが認められた。